

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-57262

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94				
53/56				
B 0 1 J 29/76	Z A B A			
			B 0 1 D 53/ 36	1 0 1 Z
			53/ 34	1 2 9 B
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-199905

(22) 出願日 平成6年(1994)8月24日

(71) 出願人 000005441

パプコック日立株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 今田 尚美

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立
株式会社呉研究所内

(72) 発明者 加藤 泰良

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立
株式会社呉研究所内

(74) 代理人 弁理士 川北 武長

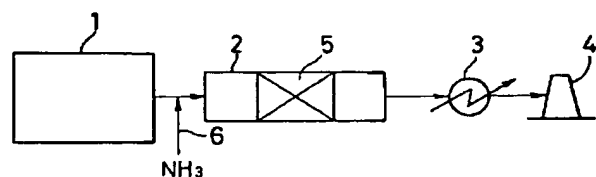
(54) 【発明の名称】 排ガス中の亜酸化窒素の除去方法および除去用触媒

(57) 【要約】

【目的】 高活性で耐SO_x性の高い、亜酸化窒素除去用触媒およびこれを用いた、排ガス中の亜酸化窒素の除去方法を提供する。

【構成】 亜酸化窒素含有排ガスに還元剤としてアンモニアを混合し、これをβ形ゼオライトに鉄を0.1~6wt%担持した触媒と350~500℃の温度域で接触させて排ガス中の亜酸化窒素を還元除去する。

【効果】 低温域における亜酸化窒素還元活性が高く、耐SO_x性および耐熱性に優れた亜酸化窒素除去用触媒が得られる。



- 1: 燃焼器
- 2: 反応器
- 3: 熱交換器
- 4: 煙突
- 5: N₂O除去用触媒
- 6: アンモニア

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の亜酸化窒素の除去方法において、亜酸化窒素含有排ガスにアンモニアを混合し、 β 型ゼオライトに鉄を担持した触媒と350～500℃の温度域で接触させて排ガス中の亜酸化窒素を還元除去することを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素の除去方法。

【請求項2】 排ガス中の亜酸化窒素のアンモニアによる還元除去用触媒において、 β 型ゼオライトに鉄を担持したことを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素の除去用触媒。

【請求項3】 請求項2において、 β 型ゼオライトに対する鉄の担持量が0.1～6wt%であることを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素の除去用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス中の亜酸化窒素の除去方法および除去用触媒に係り、特に耐久性に優れた低温で高活性の排ガス中の亜酸化窒素除去方法および除去用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、大気中の二酸化炭素(CO_2)の増加に伴う地球温暖化現象、窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_2)による酸性雨に基づく森林の被害等、地球レベルでの環境破壊が顕在化し、その対策が人類の緊急課題となりつつある。これら地球レベルでの環境破壊の1つとしてオゾン層の破壊があり、フロン、メタンなどのほかに、亜酸化窒素(N_2O)がその原因物質の1つに挙げられている。特に近年は、各種燃焼器から排出される酸性雨の原因物質である NO_x を低レベルで押さえるため、低温燃焼が行われることが多くなっており、その場合に N_2O の排出量が増加することが知られている。

【0003】 N_2O の除去方法としては高温下で触媒を用いて熱分解する方法が一般に知られており、亜鉛を初めとする各種元素の酸化物を触媒にしたものが研究されている。これとは別に本発明者らはモルデナイト、クリノプチライト、ホージャサイト、ゼオライトYまたはペンタシル型ゼオライトにFeを置換した触媒でアンモニアにより N_2O を還元する N_2O 除去触媒とそのプロセスを提案(特公平4-17083、特願平5-213088)している。この除去プロセスは、図2に示すように、燃焼器1から排出された N_2O を含有する各種排ガスの流路に設けられた反応器2中に N_2O 除去触媒5を充填し、その上流で排ガス中にアンモニア6を注入し、温度400℃以上の温度域で N_2O をアンモニア還元するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記 N_2O の除去に関する先行技術のうち、亜鉛等の酸化物を触媒とする熱分解法は反応温度が高いことと、使用する触媒が排ガス中

2

の SO_x により劣化するという問題を有していた。これに対し、Fe置換ゼオライトを使用してアンモニアにより還元する方法は、亜鉛等の酸化物を触媒とする熱分解法よりも低温活性に優れている。しかしながら、その低温活性は充分とはいえず、450℃以上の高温の排ガス温度域でなければ実質的な除去性能は得られず、そのため耐熱性の点で問題を生じ、また排ガス中の SO_x とゼオライトとの反応による劣化を無視できないなどの問題もあった。

10 【0005】 本発明の目的は、上記従来技術の欠点である耐熱性および SO_x と触媒との反応による劣化を防止し、より低温度から高い N_2O 除去活性を示す排ガス中の亜酸化窒素の除去方法および除去用触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため本願で特許請求される発明は以下のとおりである。

(1) 排ガス中の亜酸化窒素の除去方法において、亜酸化窒素含有排ガスにアンモニアを混合し、 β 型ゼオライトに鉄を担持した触媒と350～500℃の温度域で接触させて排ガス中の亜酸化窒素を還元除去することを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素の除去方法。

【0007】 (2) 排ガス中の亜酸化窒素のアンモニアによる還元除去用触媒において、 β 型ゼオライトに鉄を担持したことを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素の除去用触媒。

(3) (2)において、 β 型ゼオライトに対する鉄の担持量が0.1～6wt%であることを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素の除去用触媒。

【0008】

【作用】 本発明者らの研究によれば、前述した従来触媒の問題点である耐熱性および耐 SO_x 性の低さは以下の理由によることが判明した。すなわち、熱劣化は活性成分を支持している担体であるゼオライトの熱または脱アルミニウムによる結晶構造の破壊により生じる。さらに、 SO_x による劣化は、触媒活性成分である金属酸化物の触媒作用によって排ガス中の SO_x の主成分である SO_2 が SO_3 に酸化され、この SO_3 がゼオライトの結晶骨格中に存在するアルミニウムと反応し、比表面積の低下や細孔の閉塞を引き起こすことによって起こる。このようにゼオライトの耐熱性および耐 SO_x 性は、ゼオライトの結晶骨格構造に大きく依存する。

【0009】 以上のような考察をもとに鋭意検討した結果、本発明者らは β 型ゼオライトを担体とし、これに活性成分としてFeを担持した触媒が、従来の触媒よりも優れた活性および耐久性を有することを見出した。本発明による触媒が高い耐久性を有するのは次のように推定される。すなわち、本発明による触媒で担体として用いられている β 型ゼオライトは、ZEOLITES, Vol. 18, November, 446-452 (199

8) に記してあるように、非常に複雑な空孔構造を有するゼオライトである。従来触媒に担体として用いているモルデナイト、ホージャサイト等が一方方向に整列した直線的な空孔のみを有すのに対して、本発明で用いているβ型ゼオライトは一方方向に整列した直線的な空孔に加えて、それに交わるねじ曲がった空孔を有する。このような複雑な空孔構造ゆえに、当該β型ゼオライトは熱による構造破壊が生じにくく安定性が高い。またSO₂のような大きな分子が空孔内に入りにくいいためアルミニウムがSO₂による攻撃を受けにくく、アルミニウムの硫酸塩化による空孔の破壊を生じにくい。このような特徴を持つβ型ゼオライトをFeと組み合わせることにより従来にない耐熱性および耐SO_x性の高い高活性な触媒を得ることが可能になる。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。

実施例1

β型ゼオライト（東ソー社製、SiO₂ / Al₂ O₃ 比 = 25.6）50gを硝酸鉄III（Fe₂（NO₃）₃・9H₂O）18gを含む水溶液100ml中に投入後、砂浴上150℃で攪拌しながら蒸発乾固した。得られたFe担持ゼオライトを、電気炉中550℃で2時間焼成した。得られた粉末を油圧プレスを用い3ton/cm²でペレット状に成形し、さらにこれを破碎して10～20メッシュの触媒を得た。

実施例2

実施例1の硝酸鉄IIIを酢酸鉄（Fe（OH）（CH₃COO）₂）8.5gに変更して、他は同様にして触媒を調製した。

実施例3～5

実施例1における硝酸鉄III 18gをそれぞれ0.6g、6gおよび36gに変更して、他は同様にして触媒を調製した。

*

触媒	Fe担持量 (wt %)		450℃でのN ₂ O除去率 (%)
	原料		
実施例1	硝酸鉄	3	59
実施例2	酢酸鉄	3	57
実施例3	硝酸鉄	0.1	53
実施例4	硝酸鉄	1	62
実施例5	硝酸鉄	6	60

本表より、本発明の触媒はFe原料の種類が変わっても同様に高活性であり、またFe担持量は0.1wt%以上、好ましくは0.5wt%以上必要であることがわかる。Feの最適な担持量はゼオライトのSiO₂ / Al₂ O₃ 比によって異なるが、0.1wt%以上、6wt

50

* 比較例1～3

実施例1のゼオライトを、モルデナイト（東ソー社製、SiO₂ / Al₂ O₃ 比 = 23）、モルデナイト（東ソー社製、SiO₂ / Al₂ O₃ 比 = 30）、ゼオライトY（東ソー社製、SiO₂ / Al₂ O₃ 比 = 5.6）にそれぞれ替えて、同様にして触媒を調製した。

【0011】実施例1～5および比較例1～3の触媒に対し、表1の条件でN₂O除去率を測定した。

【0012】

【表1】

触媒形状		粒状10～20メッシュ
通ガス量 (NL/h)		182
空間速度 (h ⁻¹)		120,000
ガス組成	N ₂ O (ppm)	200
	NH ₃ (ppm)	240
	CO ₂ (%)	12
	O ₂ (%)	3
	H ₂ O (%)	12
	N ₂	残部

図1は、実施例1および比較例1の触媒のN₂O除去率の温度依存性を示したものである。本図から明らかなように、本発明による触媒は従来の触媒よりも低温度での活性が高いことがわかる。

【0013】また、表2に実施例1～5の触媒における450℃でのN₂O除去率を示した。

【0014】

【表2】

%以下がよい。担持量が少ない場合は十分な活性が得られず、特に低温での活性が低下する。担持量がイオン交換容量の大過剰になると、ゼオライトの細孔を閉塞させて活性を低下させるので好ましくない。このため通常はFe担持量を0.1wt%以上、3wt%未満に選択す

ると好結果を与える。

【0015】さらに、実施例1および比較例1、2および3の触媒を用い、表1に示した組成のガス中にSO₂をその濃度が200ppmになるように添加し、450*

*℃で500時間の耐久テストを行った。得られた結果を表3に示す。

【0016】

【表3】

触媒	担体	450℃でのN ₂ O除去率(%)	
		初期	耐SO _x 試験後
実施例1	β型ゼオライト	59	50
比較例1	モルデナイト	38	20
比較例2	モルデナイト	30	21
比較例3	ゼオライトY	31	10

表3から本発明による触媒は、SO₂含有ガス中での性能変化が従来の触媒と較べてきわめて小さく、耐熱性および耐SO_x性に優れたものであることがわかる。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、低温域における活性が高く、耐SO_x性および耐熱性に優れた亜酸化窒素除去用触媒が得られるので、オゾン層の破壊物質であるN₂Oを、例えばSO_xを含有する燃焼排ガス中であっても350～500℃の温度域で長時間連続的に除去するこ

とが可能である。

【図面の簡単な説明】

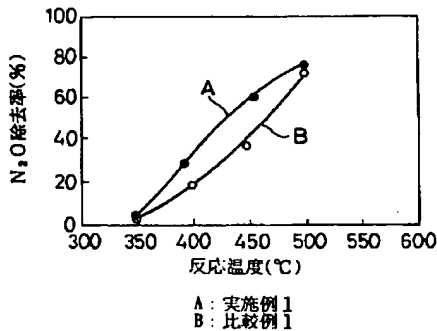
【図1】実施例1および比較例1の触媒のN₂O除去活性の温度依存性を示す図。

【図2】本発明の触媒を用いてN₂Oを除去するプロセスを示すフロー図。

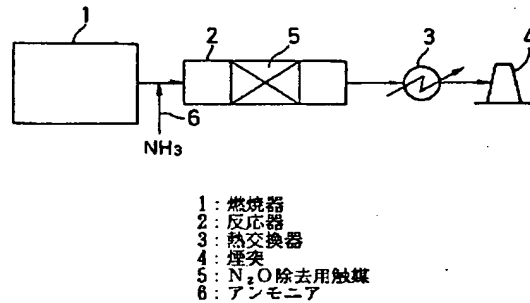
【符号の説明】

1…燃焼器、2…反応器、3…熱交換器、4…煙突、5…N₂O除去用触媒、6…アンモニア

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 01 D 53/36

1 0 2 C